

96-055975/06 KAO CORP 94.05.24 94JP-109375 (95.12.05) C07F 9/09, C07B 47/00 Prepn. of mono-ester of phosphoric acid for e.g. cleaning use - by reacting organic hydroxy cpds. and phosphorus-oxidents in specified ratios C96-018259	D25 E11 F06 KAOS 94.05.24 *JP 07316170-A	D(11-A1E, 11-B18, 11-D1) E(5-G9C) F(3-C, 3-C3A)
<p><u>USE</u> Phosphoric esters of organic hydroxy cpds. are used as cleaning agents, fibre treatments, emulsifying agents, and ion exchange cpds.</p> <p><u>ADVANTAGE</u> The prepn. can give high purity phosphoric acid mono-ester, with no formation of highly viscous gel of the prods.</p> <p><u>PREFERRED</u> The organic hydroxy cpds. are lauryl alcohol, miristyl alcohol, or stearyl alcohol.</p> <p><u>EXAMPLE</u> 85 wt.% H_3PO_4 (61.1 g contg. 23.5 g of water, 1.30 mol) and P_2O_5 (37.6 g, 0.26 mol) were added to lauryl alcohol (121.2 g, 0.65 mol.) and stirred at 50°C for 0.5 h. P_2O_5 (150.3 g, 1.04 mol) was added to the mixt., and reacted at 80°C for 1 h. (process I). Lauryl alcohol (363.6 g, 1.95 mol). was added in three batches to the reactant, and reacted at 80°C for 10 h. The mol. of unreacted lauryl alcohol in the</p>		
<p>Prepn. of mono-ester of phosphoric acid involves reaction of organic hydroxy cpds. and phosphorus-oxidents of phosphorus penta-oxide, phosphoric acid, and/or polyphosphoric acid, and consists of processes I and II.</p> <p>Process I comprises reaction of a mixt. comprising 0.5-1.5 mol.pt. of water contg. nH_2O of $P_2O_5 \cdot nH_2O$, per 1 mol, as P_2O_5, of the oxidents, and 0.4-1.0 mol.pt.s. of organic hydroxy cpds. per 1 mol. of P_2O_5, to give a reactant.</p> <p>Process II comprises reaction of the reactant in addn. of organic hydroxy cpds., with unreacted organic hydroxy cpds. contd. in the reaction system as satisfying the formula (I): (Mol. number of unreacted organic hydroxy cpds.)/($Ax3-B$)≤ 0.50 (I). A = mol. number of the phosphorus oxidents as P_2O_5 used in process I; and B = mol. number of water contg. nH_2O of the oxidents.</p>		

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-316170

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl.*

識別記号

F I

技術分野

C 0 7 F 9/09

Z 9155-4H

C 0 7 B 47/00

7419-4H

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-109375

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(22) 出願日 平成6年(1994)5月24日

(72) 発明者 藤谷 伸司

和歌山県和歌山市西浜1450 花王本社ビル

435

(72) 発明者 柴田 賢吾

和歌山県和歌山市西浜1130

(72) 発明者 西十條 博

和歌山県和歌山市西浜38-12

(74) 代理人 井理士 古谷 泰 (外3名)

(54) 【発明の名称】 リン酸モノエステルの製造法

(57) 【要約】

【目的】 反応物が高粘度なゲル状物になることなく工業上容易に極めて高純度でリン酸モノエステルを製造でき、副生オルトリン酸の少ないリン酸モノエステルの製造方法の提供。

【構成】 P_2O_5 とリン酸及びポリリン酸から選ばれる1種又は2種以上から成るリン酸化剤と、有機ヒドロキシ化合物とを反応させる際、まず P_2O_5 に換算した酸リン酸化剤1モルに対し酸リン酸化剤を $P_2O_5 \cdot m\%O$ として表した場合の $m\%O$ を含めて水が 0.5~1.5 モル倍、有機ヒドロキシ化合物を 0.4~1.0 モル倍になるように調整した混合物を反応させ、次いで得られた生成物に反応系内の未反応有機ヒドロキシ化合物が特定の条件を満たす状態で有機ヒドロキシ化合物を加え反応を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 五酸化リンとリン酸及びポリリン酸からなる群より選ばれた1種又は2種以上の混合物からなるリン酸化物と、有機ヒドロキシ化合物とを反応させる際、以下の工程Ⅰ及び工程Ⅱを行うことを特徴とするリン酸モノエステルの製造法。

＜工程Ⅰ＞ $r\text{H}_2\text{O}$ に換算した酸リン酸化物1モルに対し、酸リン酸化物を $r_1\text{O} \cdot n_1\text{H}_2\text{O}$ として表した場合の $n_1\text{H}_2\text{O}$ を含む

$$\frac{(\text{反応系内の未反応有機ヒドロキシ化合物のモル数})}{(\text{A} \times 3 - \text{B})} \leq 0.50 \quad \cdots (1)$$

【A：工程Ⅰでの $r\text{H}_2\text{O}$ に換算した酸リン酸化物のモル数
B：工程Ⅰでの酸リン酸化物を $r_1\text{O} \cdot n_1\text{H}_2\text{O}$ として表した場合の $n_1\text{H}_2\text{O}$ を含めた水のモル数】

【請求項2】 工程Ⅱにおいて工程Ⅰでの生成物に有機ヒドロキシ化合物を半量分的に加えて反応を行う請求項1記載の製造法。

【請求項3】 工程Ⅱにおいて工程Ⅰでの生成物と有機ヒドロキシ化合物を管型反応器にて連続的に反応を行う請求項1記載の製造法。

【請求項4】 工程Ⅱにおいて工程Ⅰでの生成物と有機ヒドロキシ化合物を連続槽型反応器にて連続的に反応を行う請求項1記載の製造法。

【請求項5】 工程Ⅱにおいて工程Ⅰでの生成物と有機ヒドロキシ化合物を連続槽型反応器を2槽以上用いることにより連続的に反応を行う請求項4記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機ヒドロキシ化合物をリン酸化してリン酸モノエステルを製造する方法に関する。更に詳しくはリン酸モノエステル純度の高いリン酸モノエステルを容易に製造でき、かつ副生オルリン酸の少ないリン酸モノエステルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 有機ヒドロキシ化合物のリン酸エステルは、洗淨剤、組織処理剤、酸化剤、防錆剤、液状イオン交換体又は医薬品として幅広い分野で利用されている。従来、リン酸エステルを工業的に製造する方法としては、有機ヒドロキシ化合物に五酸化リンを反応させる方法があるが、この方法によるとその生成物は主に下記式(A)で表されるリン酸モノエステルと式(B)で表されるリン酸ジエステルのほぼ等モル混合物（以下セスキホスフェートと称す）である。

【0003】

【化1】

＊ 水が 0.5~1.5 モル倍、有機ヒドロキシ化合物が 0.4~1.0 モル倍になるように調製した混合物を反応させる工程。

＜工程Ⅱ＞次いで工程Ⅰにて得られた生成物に反応系内の未反応有機ヒドロキシ化合物が常に次の式(1)で表される条件を満たす状態で有機ヒドロキシ化合物を加え反応を行う工程。

【数1】

$$\frac{(\text{反応系内の未反応有機ヒドロキシ化合物のモル数})}{(\text{A} \times 3 - \text{B})} \leq 0.50 \quad \cdots (1)$$



【0004】（式中、R は炭素数6から30の直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基又はアルケニル基を示す。）

しかしながら、リン酸モノエステルとリン酸ジエステルとは物性において大きな差を有する。例えば、長鎖アルキルリン酸エステルのアルカリ金属塩及びアルカノールアミン塩を併用とてみると、リン酸モノエステルは水溶性、起泡力、洗淨力が良好で毒性が低く皮膚刺激が小さいので洗淨剤として優れているのに対し、リン酸ジエステルは水にはほとんど溶解せず、起泡力はほとんどなくむしろ降圧性を有し、高起泡性洗淨剤としては使用できない。従って、セスキホスフェートではリン酸モノエステルの有する上記性能を発揮できず、リン酸モノエステルの用途分野ではこれを代替品とすることはできない。

【0005】従って、リン酸モノエステル含量の高いリン酸モノエステルを工業的に安全かつ容易に製造することが強く要望されており、次のいくつかの方法が報告されている。

① 有機ヒドロキシ化合物をオキシ塩化リンと反応させ、得られるモノアルキルホスホジクロリドを加水分解する方法（特開第30-64226号）。

② 有機ヒドロキシ化合物に、予め五酸化リン1モルに対して 0.5~3モルの水を添加し、次いで五酸化リンを反応させて得る方法（特公第41-14416号）。

③ 有機ヒドロキシ化合物にオルリン酸及び五酸化リンを反応させて得る方法（特公第42-6730号）。

④ 有機ヒドロキシ化合物と縮合リン酸（ポリリン酸）を反応させて得る方法（特公第43-26492号）。

⑤ 水の存在下において有機ヒドロキシ化合物と五酸化リンとを反応させる際に水蒸気を吹き込みながらリン酸化反応をさせて得る方法（特開第62-33190号）。

⑥ 有機ヒドロキシ化合物を五酸化リン、リン酸及びポリリン酸からなるリン酸混合物とリン酸分が過剰の状態での

50 第1段目のリン酸化反応を行い、次いで化学量論比にな

るように有機とドロキシ化合物を加えて第2段目の反応をさせて得る方法(特公昭57-61358号)。

【0006】しかしながら、これらの方法は次のような欠点を有し工業的な方法としては満足できるものではない。①の方法では、反応副生成物として塩化水素が発生し、装置の高湿及び塩酸の処理に困難な問題がある。更にアルキルクロライドの副生を伴い、リン酸モノエステルの収率を上げるのが困難である。②及び③の方法ではリン酸モノエステルとリン酸ジエステルの比率は水及びオルトリン酸量を多くすればリン酸モノエステルの割合が大きくなるが、その反面リンの反応率が著しく低下しオルトリン酸の生成量が著しく増加する。製品へのオルトリン酸の多量の混入は使用用途によっては好ましくない影響を与えるため、その利用分野が制限される。④の方法ではリン酸モノエステルを選択的に得ることができ、②及び③の方法と同じ副生するオルトリン酸量が多く、オルトリン酸の副生量を少なくするには、割合の非常に高いポリリン酸を使用しなければならないが、割合の高いポリリン酸を用いた場合、反応物が高粘度なゲル状となり工業上特種な反応装置が必要となり容易に製造することが困難である。⑤の方法ではリン酸モノエステルとリン酸ジエステルの比率は水蒸気を吹き込むことによりリン酸モノエステルの割合は大きくなるが、その反面オルトリン酸量が多くなり、製品へのオルトリン酸の多量の混入は使用用途によっては好ましくない影響を与えるため、その利用分野が制限される。⑥の方法では有機とドロキシ化合物を2種に分別添加することによりリン酸モノエステルとリン酸ジエステルの比率においてリン酸モノエステルの割合は大きくなるが、2段目の分割添加だけではリン酸モノエステル純度は十分な値とは書えず、有機とドロキシ化合物の添加方法によっては生成したリン酸モノエステルの分解が進行し、収率が低下すると共にオルトリン酸含量が増加し使用用途によっては好ましくない影響を与えるためその＊

(反応系内の未反応有機とドロキシ化合物のモル数) $\leq 0.50 \dots (1)$

(A×3-B)

【0011】(A:工程1)で P_nQ_n に換算したリン酸化剤のモル数

B:工程1)で被リン酸化剤を $P_nQ_n \cdot mH_2O$ として表した場合の mH_2O を含めた水のモル数

本発明において、五酸化リンとは無水リン酸で分子式は P_nQ_n 。あるいは P_nQ_n で表される。本発明において、リン酸とは下記式(C)で表されるオルトリン酸を含む水溶液であり、オルトリン酸当量で100wt%未満のリン酸溶液であり、その濃度については特に限定されないが、好ましくは70~90wt%のリン酸溶液である。本発明において、ポリリン酸とは下記式(D)で表されるピロリン酸、下記式(E)で表されるトリリン酸等、一般式(F)で表される直鎖の縮合リン酸、分枝鎖及び環状鎖

＊利用分野が制限される。

【0007】従って、本発明の目的は、反応物が高粘度なゲル状物になることなく工業上容易に極めて高純度のリン酸モノエステルを製造でき、副生オルトリン酸の少ないリン酸モノエステルの製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】かかる現状において、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、従来の方法では反応物をゲル化させることなくオルトリン酸含量の少ない高純度リン酸モノエステルの製造が困難であったが、予め有機とドロキシ化合物を加えることにより反応物のゲル化を抑制し、次いで有機とドロキシ化合物を連続的に加える間欠的あるいはこの連続的と間欠的を組み合わせて加えることにより、オルトリン酸含量の少ないリン酸モノエステルを極めて高収率で製造することができることを見いだした。本発明を完成させるに至ったものである。

【0009】すなわち、本発明は、五酸化リンとリン酸及びポリリン酸からなる群より選ばれる1種又は2種以上との混合物からなるリン酸化剤と、有機とドロキシ化合物とを反応させる際、以下の工程1及び工程2を行うことを特徴とするリン酸モノエステルの製造方法を提供するものである。

<工程1> P_nQ_n に換算した被リン酸化剤1モルに対し被リン酸化剤を $P_nQ_n \cdot mH_2O$ として表した場合の mH_2O を含めた水が0.5~1.5モル当、有機とドロキシ化合物を0.4~1.0モル当にように調整した混合物を反応させる工程。

<工程2>次いで工程1にて得られた生成物に反応系内の未反応有機とドロキシ化合物が常に次の式(1)で表される条件を満たす状態で有機とドロキシ化合物を加えて反応を行う工程。

【0010】

【数1】

(A×3-B) $\leq 0.50 \dots (1)$

の縮合リン酸から選ばれる1種あるいは2種以上の混合物で、オルトリン酸当量で100wt%以上のリン酸であり、その濃度については特に限定されないが、好ましくは100~120wt%のポリリン酸である。濃度がオルトリン酸当量で320wt%をこえるとポリリン酸が高粘度になり取り扱いが困難になる。

【0012】

【化2】

【0019】工程IIでは反応装置は特に限定されず、槽型反応器でも管型反応器でも良い。工程IIにおいて有機ヒドロキシ化合物を加える操作は、槽型反応器を用いる場合には半回分操作あるいは連続操作で行うことが好ましい。連続操作では式(1)で示される反応系内の未反応有機ヒドロキシ化合物濃度の制御が比較的簡単で、未反応の有機ヒドロキシ化合物濃度を低い値に制御できリン酸モノエステルの純度を高くすることができる。半回分操作では有機ヒドロキシ化合物は連続的あるいは間欠的あるいはこの連続的と間欠的を組み合わせて加え反応を行うことができる。有機ヒドロキシ化合物を加える時間は好ましくは6時間以内、更に好ましくは4時間以内である。間欠に加える場合、添加回数は2回以上が好ましい。1回ではリン酸モノエステルの純度が低下する。6時間をこえて有機ヒドロキシ化合物を加えると生成したリン酸モノエステルの分解が進行する。槽型反応器あるいは管型反応器を用いて連続操作で行う場合、有機ヒドロキシ化合物を工程Iで生成物と共に連続的に反応器に流入し反応を行うことができる。反応回数には特に限定されないが、好ましくは2回以上である。2回以上用いることにより式(1)で示される未反応の有機ヒドロキシ化合物濃度を低くすることができ、リン酸モノエステル純度を高くすることができる。有機ヒドロキ

$$\frac{[\text{工程I及びIIでの有機ヒドロキシ化合物の総量}] + [\text{水の総量}]}{[\text{Pに換算したリン酸化合物の総量}]} = 2.8 \sim 3.2$$

… (3)

【0023】になるように調整されることが好ましく、更に好ましくは上記式(3)の値が2.9～3.1になるように調整されることが好ましい。この値が2.8未満では未反応のリン酸量が急増し、3.2をこえると未反応の有機ヒドロキシ化合物量が急増する。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例のみで限定されるものではない。

【0025】実施例1

槽型反応器を用い、ラウリルアルコール (Mw=186.3) 121.2g (0.65モル) に85wt%リン酸61.1g (水23.5g、1.30モル)、 P_2O_5 37.6g (0.26モル) を加え、50℃で0.5時間攪拌した。次いで五酸化リン(有効分98.5wt%)を150.3g (P_2O_5 1.04モル) を徐々に加えた後、80℃で1時間反応させた(工程I)。この反応液にラウリルアルコール 363.6g (1.95モル) を80℃にて0.5時間毎に3回に分けて(ラウリルアルコール 121.2g (0.65モル) ずつ) 加え更に80℃で10時間反応させた(工程II)。3回に分けてラウリルアルコールを加えた際の式(1)で示されるそれぞれの反応系内の未反応ラウリルアルコールのモル割合は0.279、0.299、0.321 ※

$$\text{オルトリン酸量 (wt\%)} = \frac{98.00 \times (c-b)}{a} \times 100 \quad \dots (4)$$

* キシ化合物を加える時間は好ましくは平均滞留時間が6時間以内、更に好ましくは4時間以内である。6時間をこえて有機ヒドロキシ化合物を加えると生成したリン酸モノエステルの分解が進行する。

【0020】有機ヒドロキシ化合物の添加は40～120℃、好ましくは60～90℃の温度で行うことが望ましい。40℃未満では有機ヒドロキシ化合物の反応速度が急減し、120℃をこえると生成したリン酸エステルの分解が進行する。有機ヒドロキシ化合物を添加した後、40～120℃、好ましくは60～90℃の温度で1～24時間、好ましくは2～12時間反応を行うことができる。40℃未満では有機ヒドロキシ化合物の反応速度が急減し、120℃をこえると生成したリン酸エステルの分解が進行する。1時間未満では有機ヒドロキシ化合物の反応率が低くなり、24時間をこえるとリン酸モノエステルの分解が進行する。

【0021】工程I及び工程IIにおいて反応に用いられる有機ヒドロキシ化合物のモル量、 P_2O_5 に換算したリン酸化合物のモル量及びリン酸又はポリリン酸のモル量と式(3)として表した場合の m_1/m_2 を求めた水のモル量は次の式

(3)

【0022】

【数4】

※であって、その後、イオン交換水69.6gを加え、80℃で2時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を抜いて計算した組成はモノラウリルホスフェートは71.0モル%、ジラウリルホスフェートは7.9モル%、オルトリン酸は15.7モル%、未反応アルコールは5.4モル%であった。

【0026】酸生成物の分析は次の如くに行った。リン酸モノエステル、ジエステル及びポリリン酸の分析>ジエチルエーテル抽出により水相にオルトリン酸、エーテル相にリン酸モノエステル及びジエステルを分離し、各相を電位差測定することにより求めた。すなわち、500mlの分液漏斗に試料5g程度(a g)、1/30N HCl 100ml、ジエチルエーテル100mlを入れ、よく振とう後分層する。下層(水層)を1/2N KOHを用いて電位差測定を行い、第1当量点までに必要なアルカリ量(bモル)、第2当量点までに必要なアルカリ量(cモル)を求め、次の式(4)にてオルトリン酸量を算出した。

【0027】

【数5】

【0028】また、エーテル層からエーテルを留去後、エタノールで100mlにメスアップした後、ホールドペーパーで10ml採取し、1/2N HClを用いて電位差測定を行い、第1当量点までに必要なアルカリ量（dモル）、第2当量点までに必要なアルカリ量（eモル）を求め、*

$$\text{リン酸モノエステル}(\%) = \frac{(e-d)}{a} \times \left[\text{リン酸モノエステルの分子量} \right] \times 1000 \quad \cdots (5)$$

$$\text{リン酸ジエステル}(\%) = \frac{(2d-e)}{a} \times \left[\text{リン酸ジエステルの分子量} \right] \times 1000 \quad \cdots (6)$$

* 次の式（5及び6）にてリン酸モノエステル及びジエステル量を算出した。

【0029】

【数6】

【0030】＜未反応アルコールの分析＞石油エーテルで抽出する方法で行った。試料5〜10gをエタノール100ml、15wt%トリエタノールアミン100mlに溶解、500ml分液漏斗に定量的に移し、石油エーテル100mlずつで3回抽出した。石油エーテル層を合一し、50wt%エタノール水100mlずつで2回洗浄した後、イオン交換水100mlで1回水洗した。その後石油エーテル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥の後、石油エーテルを留去し、慎重に減圧まで蒸留で減圧（約200mmHg）下乾燥後、石油エーテル抽出物の重量を精算し求めた。

【0031】実施例2

槽型反応器を用い、ラウリルアルコール（Mw=186.3）121.5g（0.65モル）に85wt%リン酸61.1g（水21.2g（1.2モル）、P₂O₅37.6g（0.26モル））を加え、50℃で0.5時間攪拌した。次いで五酸化リン（有効分98.5wt%）を138.3g（P₂O₅1.04モル）を徐々に加えて、80℃で1時間反応させた（工程1）。この反応液にラウリルアルコール36.1g（1.95モル）を80℃にて2.5時間かけて連続的に添加した。このとき式（1）で示される反応系内の未反応ラウリルアルコールのモル割合は0.32〜0.29であった。その後80℃で12時間反応させた（工程11）。その後、イオン交換水70.8gを加え、80℃で2時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成はモノラウリルホスフェートは71.2モル%、ジラウリルホスフェートは7.8モル%、オルトリン酸は15.6モル%、未反応アルコールは5.3モル%であった。

【0032】比較例1

槽型反応器を用い、ラウリルアルコール（Mw=186.3）447.8g（2.4モル）に85wt%リン酸56.1g（水21.2g（1.2モル）、P₂O₅34.5g（0.24モル））を加え、50℃で0.5時間攪拌した。次いで五酸化リン（有効分98.5wt%）を138.0g（P₂O₅1.06モル）を徐々に加えて、80℃で12時間反応させた。その後、イオン交換水65.1gを加え、80℃で2時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成はモノラウリルホスフェートは65.7モル%、ジラウリルホスフェートは11.9モル%、オルトリン酸は16.8モル%、未反応アルコールは5.6モル%であった。

【0033】比較例2

槽型反応器を用い、ラウリルアルコール（Mw=186.3）178.7g（0.96モル）に85wt%リン酸56.4g（水21.2g（1.2モル）、P₂O₅34.7g（0.24モル））を加え、50℃で0.5時間攪拌した。次いで五酸化リン（有効分98.5wt%）を138.3g（P₂O₅1.06モル）を徐々に加えて、80℃で0.5時間反応させた（工程1）。この反応液にラウリルアルコール268.5g（1.44モル）を加えた。このとき式（1）で示される反応系内の未反応ラウリルアルコールのモル割合は0.637であった。その後80℃で10時間反応させた（工程11）。その後、イオン交換水65.8gを加え、80℃で2時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成はモノラウリルホスフェートは68.4モル%、ジラウリルホスフェートは9.7モル%、オルトリン酸は15.5モル%、未反応アルコールは6.4モル%であった。

【0034】比較例3

槽型反応器を用い、ラウリルアルコール（Mw=186.3）35.9g（0.30モル）に85wt%リン酸56.4g（水21.2g（1.2モル）、P₂O₅34.7g（0.24モル））を加え、50℃で0.5時間攪拌した。次いで五酸化リン（有効分98.5wt%）を138.3g（P₂O₅1.06モル）を徐々に加えて、80℃としたが反応物が高粘度のゲル状となり攪拌が不可能となった。

【0035】実施例3

図1に示すような連続反応装置により反応を行った。まず、連続槽型反応器1を用いて、2からラウリルアルコール（Mw=186.3）121.1g（0.65モル）/hr、3から85wt%リン酸61.1g/hr（水23.5g（1.3モル）/hr、P₂O₅37.6g（0.26モル）/hr）、4から五酸化リン（有効分98.5wt%）を149.9g（P₂O₅1.04モル）/hrの速度で連続槽型反応器1に加えて、80℃で平均滞留時間が1時間になるように反応させた（工程1）。その後この反応液を連続的に抜き出し、管型反応器5を用いて、6、6'、6''からラウリルアルコールを80℃にて平均滞留時間が0.5時間毎に3回に分けてラウリルアルコール121.2g（0.65モル）/hrずつを加えた。この際、スタティックミキサー7によりラウリルアルコールと反応液とを混合し、80℃で反応を行った。ラウリルアルコールの部

11

加熱後、管型反応器5にて95℃で平均滞留時間が5時間になるように反応させた(工程11)。3回に分けてラウリルアルコールを加えた際の式(1)で示されるそれぞれの反応系内の未反応ラウリルアルコールのモル割合は0.271、0.298、0.325であった。得られた反応物15.26.2gをバッチにてイオン交換水150.2gを加え、80℃で2時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成はモノラウリルホスフェートは70.9モル%、ジラウリルホスフェートは7.7モル%、オルトリン酸は15.7モル%、未反応アルコールは5.6モル%であった。

[0036]実施例4

ステアリアルアルコール ($M_w=272.5$) 204.4g (0.75モル) に 10wt%オクト当量ポリリン酸60.1g (水14.4g (0.8モル)、 P_2O_5 45.7g (0.32モル)) を加え、50℃で0.5時間攪拌した。次いで五酸化リン(有効分98.5wt%) を97.7g (P_2O_5 0.68モル) を徐々に加えて、80℃で1.5時間反応させた(工程1)。この反応液にステアリアルアルコール 395.4g (1.45モル) を80℃にて0.5時間攪拌し3回に分けて(ステアリアルアルコール 131.8g (0.48モル) ずつ) 加え更に80℃で10時間反応させた(工程11)。3回に分けてステアリアルアルコールを加えた際の式(1)で示されるそれぞれの反応系内の未反応ラウリルアルコールのモル割合は、0.275、0.302、0.350であった。その後、イオン交換水37.8gを加え、80℃で2時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成はモノステアリアルホスフェートは73.0モル%、ジステアリアルホスフェートは12.3モル%、オルトリン酸は9.4モル%、未反応アルコールは5.3モル%であった。

[0037]比較例4

ステアリアルアルコール ($M_w=272.5$) 599.7g (2.2モル) に 10wt%オクト当量ポリリン酸60.1g (水14.4g (0.8モル)、 P_2O_5 45.7g (0.32モル)) を加え、50℃で0.5時間攪拌した。次いで五酸化リン(有効分98.5wt%) を97.7g (P_2O_5 0.68モル) を徐々に加えて、80℃で1.5時間反応させた。その後、イオン交換水38.8gを加え、80℃で2時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成はモノステアリアルホスフェートは69.3モル%、ジステアリアルホスフェートは15.1モル%、オルトリン酸は9.9モル%、未反応アルコールは5.7モル%であった。

[0038]実施例5

槽型反応器を用い、ラウリルアルコール ($M_w=186.3$) 149.2g (0.80モル) に水14.4g (0.80モル) を加え、60℃で0.5時間攪拌した。次いで五酸化リン(有効分98.5wt%) を144.1g (P_2O_5 1.00モル) を徐々に加えて、80℃で0.5時間反応させた(工程1)。この反応液にラウリルアルコール 111.9g (0.60モル) を加えた。このときの式(1)で示される反応系内の未反応ラウリ

12

ルアルコールの割合は0.297であった。更に80℃で1時間反応させた後、ラウリルアルコール148.9g (0.80モル) を加えた。このときの式(1)で示される反応系内の未反応ラウリルアルコールのモル割合は0.382であった。その後、更に80℃で10時間反応させた(工程11)。その後、イオン交換水28.5gを加え、80℃で2時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成はモノラウリルホスフェートは71.3モル%、ジラウリルホスフェートは12.2モル%、オルトリン酸は9.3モル%、未反応アルコールは5.2モル%であった。

[0039]実施例6

槽型反応器を用い、ラウリルアルコール ($M_w=186.3$) 111.8g (0.60モル) に85wt%リン酸56.1g (水21.6g (1.20モル)、 P_2O_5 34.5g (0.24モル)) を加え、50℃で0.5時間攪拌した。次いで五酸化リン(有効分98.5wt%) を109.0g (P_2O_5 0.76モル) を徐々に加えて、80℃で1時間反応させた(工程1)。この反応液にラウリルアルコール 223.3g (1.20モル) を80℃にて2時間かけて連続的に滴下した。このときの式(1)で示される反応系内の未反応ラウリルアルコールのモル割合は0.10~0.33であった。その後80℃で更に10時間反応させた(工程11)。その後、イオン交換水28.5gを加え、80℃で2時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成はモノラウリルホスフェートは69.5モル%、ジラウリルホスフェートは5.0モル%、オルトリン酸は19.8モル%、未反応アルコールは5.7モル%であった。

[0040]実施例7

図2に示すような3番の連続槽型反応器8、8'、8"により反応を行った。まず、最初の連続槽型反応器8を用いて、9からラウリルアルコール ($M_w=186.3$) 111.8g (0.60モル) / hr 、10から85wt%リン酸56.1g / hr (水21.6g (1.20モル) / hr 、 P_2O_5 34.5g (0.24モル) / hr)、11から五酸化リン(有効分98.5wt%) を108.9g (P_2O_5 0.76モル) / hr の速度で連続槽型反応器8に加え、80℃で平均滞留時間が1時間になるように反応させた(工程1)。その後この反応液を連続的に抜き出し、2番目の連続槽型反応器8'では12からラウリルアルコールを111.8g (0.60モル) / hr ずつを加え、反応温度80℃、平均滞留時間が0.7時間になるようにした。その後3番目の連続槽型反応器8"では12'からラウリルアルコールを111.8g (0.60モル) / hr ずつを加え、反応温度95℃、平均滞留時間が5時間になるように反応を行った。2及び3番目の連続槽型反応器8、8"での式(1)で示されるそれぞれの反応系内の未反応ラウリルアルコールのモル割合は0.12、0.08であった。得られた反応物752.1gをバッチにてイオン交換水65.2gを加え、80℃で2時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成はモノラウ

ルホスフェートは69.3モル%, ジラウリホスフェートは4.7モル%, オルトリン酸は20.1モル%, 未反応アルコールは6.3モル%であった。

【0041】比較例5

槽型反応器を用い、ラウリアルアルコール (Mv=185.3) 335.1g (1.80モル) に8wt%リン酸56.1g (水21.6g (1.2モル), P₂O₅ 34.5g (0.24モル)) を加え、50℃で0.5時間攪拌した。次いで五酸化リン (有効分98.5wt%) を109.0g (P₂O₅ 0.76モル) を徐々に加えて、80℃で12時間反応させた。その後、イオン交換水28.1gを加え、80℃で2時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成はモノラウリホスフェートは66.2モル%, ジラウリホスフェートは8.1モル%, オルトリン酸は20.1モル%, 未反応アルコールは5.6モル%であった。

【0042】実施例1〜7及び比較例1〜5で得られた*

	アルコールの種類	仕込み P ₂ O ₅ /水/リン酸 (モル比)	リン酸モノエステル純度 (12/12/14/(12/12/14+20.12/14)) (モル%)	16/12の割合 (モル%)
実施例1	3157752-6	2/1/1	90.0	15.7
実施例2	3157752-6	2/1/1	90.1	15.6
比較例1	3157752-6	2/1/1	84.7	15.8
比較例2	3157752-6	2/1/1	87.6	15.5
比較例3	3157752-6	2/1/1	反応不可	反応不可
実施例3	3157752-6	2/1/1	90.2	15.7
実施例4	3157752-6	2.2/0.8/1	85.6	9.4
比較例4	3157752-6	2.2/0.8/1	82.1	9.9
実施例5	3157752-6	2.2/0.8/1	85.7	9.3
実施例6	3157752-6	1.8/1.2/1	93.3	19.8
実施例7	3157752-6	1.8/1.2/1	93.6	20.1
比較例5	3157752-6	1.8/1.2/1	89.1	20.1

【0044】

【発明の効果】本発明によって、反応物が高粘度なゲル状になることなく工業上容易に極めて高純度でリン酸モノエステルを製造でき、かつオルトリン酸含量の少ないリン酸モノエステルを製造することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例3で用いた連続反応装置の模式図である。

【図2】 実施例7で用いた連続反応装置の模式図である。

【図3】 実施例1〜7及び比較例1〜5で得られた反応物のオルトリン酸純度とリン酸モノエステル純度との関係を示す図である。

* 反応物のリン酸モノエステル純度 (モノエステル/ (モノエステル+ジエステル)) とオルトリン酸の割合についてまとめた結果を表1及び図3に示す。五酸化リンを用いたリン酸モノエステルの反応では水の割合を増やした場合、リン酸モノエステルの純度が大きくなるがオルトリン酸も増加する特徴をもっている。表1及び図3からわかるように比較例に比べ本発明の実施例では同一オルトリン酸含量で比較した場合ではリン酸モノエステル純度が大きくなり、同一リン酸モノエステル純度で比較した場合ではオルトリン酸含量が少なくなることがわかった。従って本発明の方法により高純度のリン酸モノエステルを製造することができ、かつオルトリン酸含量の少ないリン酸モノエステルの製造方法を提供できることがわかる。

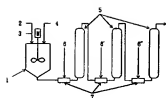
【0043】

【表1】

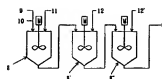
【符号の説明】

- 1 連続槽型反応器
- 2 ラウリアルアルコールの入口
- 3 8wt%リン酸の入口
- 4 五酸化リンの入口
- 5 槽型反応器
- 6, 6' ラウリアルアルコールの入口
- 7 スタティックミキサー
- 8, 8' 連続槽型反応器
- 9 ラウリアルアルコールの入口
- 10 8wt%リン酸の入口
- 11 五酸化リンの入口
- 12, 12' ラウリアルアルコールの入口

【図1】



【図2】



【図3】

